

상온감지 가능한 탄소나노튜브 방적사 기반의 수소 감지 센서

김재건¹ · 이준엽^{1,2} · 공성호^{2,+} · 정대웅^{1,+}

Room Temperature Hydrogen Gas Sensor Based on Carbon Nanotube Yarn

Jae Keon Kim¹, Junyeop Lee^{1,2}, Seong Ho Kong^{2,+}, and Daewoong Jung^{1,+}

Abstract

We report the development of a room-temperature hydrogen (H₂) gas sensor based on carbon nanotubes (CNT) yarn. To detect H₂ gas in room temperature, a highly ordered CNT yarn was placed on a substrate from a spin-capable CNT forest, followed by the deposition of a platinum (Pt) layer on surface of the CNT yarn. To examine the effect of the Pt-layer on the response of the CNT sensor, a comparative sensing performance was characterized on both the Pt deposited and non-deposited CNT yarn at room temperature. The Pt-CNT yarn yielded high response, whereas the non-deposited CNT yarn showed negligible response for H₂ detection at room temperature. Pt is a reliable and efficient catalyst that can substantially improve the detection of H₂ gas by chemical sensitization via a “spill-over” effect. It can be efficiently utilized to increase the sensitivity and selectivity as well as to obtain fast response and recovery times.

Keywords: Carbon nanotube yarn, Gas sensor, Hydrogen, Platinum

1. 서 론

최근 환경오염, 지구 온난화, 자원 고갈 등 석탄, 석유 기반의 에너지와 관련된 환경 문제가 심각한 사회 문제로 대두 되고 있으며, 특히 화력발전이 미세먼지의 주된 원인 중의 하나로 밝혀지면서, 이를 해결하기 위한 친환경 에너지원 개발이 활발하다. 태양, 풍력, 지열 등 여러 신-재생에너지원 중에서 기존 화석연료 중심의 에너지 시스템을 큰 충격 없이 흡수할 가능성이 있는 에너지원으로 수소를 주목하고 있다. 수소는 높은 전력 효율, 친환경, 무한한 공급 등으로 미래 에너지로 주목 받고 있으며, 수소를 에너지원으로 사용 후 물로 재순환이 되는 재생 가능성은 미래의 궁극적인 대체 에너지원으로써 현재의 화석연료나 원자력이 따라올 수 없는 장점을 가진다. 하지만 수소의 무색, 무취, 인화성 등의 특성 때문에 안전성의 문제가 야기된다.

수소는 공기 중의 농도가 4%보다 높을 때 폭발을 일으킬 수 있으며, 낮은 점화 에너지를 가지고 있어 수소 누출의 조기 감지는 수소 기반 인프라의 안전한 작동을 보장하는 데 매우 중요하다[1,2].

일반적으로 수소감지를 위해서 금속 산화물 기반의 가스 센서가 많이 사용된다. 그러나 금속 산화물 기반의 센서는 높은 작동 온도를 필요로 하며, 전력 소모, 안전 문제, 감지 물질의 불안정성을 초래하는 단점을 가지고 있다[3-5]. 따라서 안정적인 가스 반응 및 빠른 반응 시간, 장기 사용을 위한 안전 확보, 상온에서의 작동 능력, 저전력 소모 등을 갖춘 고효율 수소 센서가 요구된다.

최근 탄소나노튜브(CNT)기반의 가스 센서는 유해가스 (NH₃, NO₂)감지를 위한 화학 센서 용도로 널리 사용되고 있다[6]. 고온에서 동작했던 기존의 금속산화물 계열의 가스센서와 달리, 탄소나노튜브는 상온에서 전기적 특성 변화를 이용하여 기체를 감지 할 수 있다. 그러나 이전의 연구들은 CNT기반 가스 센서가 수소와 CNT사이의 상호 작용에 있어서의 약한 반응성과 높은 활성화 에너지 때문에 상온에서 수소 감지용으로 활용이 어려운 것으로 보고하고 있다[7,8]. 이 문제를 해결하기 위해 저온 감지 성능을 개선한 CNT 가스 센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 예를 들어 화학적 처리, 자외선(UV)처리를 통한 CNT의 적절한 후처리 과정을 통해 가스 센서의 성능을 개선시킨다[7]. 특히 열 처리 (annealing treatment)후의 CNT는 높은 가스 반응과 빠른 응답 시간으로 이어질 뿐만 아니라 탈착 시 CNT 가스 센서의 저항이 초기 값으로 돌아가지 않거나 느리게

¹ 한국생산기술연구원, 항공시스템기술그룹 (Aircraft System Technology Group, Korea Institute of Industrial Technology)

57, Yangho-gil, Yeongcheon-si, Gyeongbuk-do, 38822, Korea

² 경북대학교 전자공학부 (School of Electrical Engineering, Kyungpook National University)

80 Daehakro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea

⁺ Corresponding author: shkong@knu.ac.kr dwjung@kitech.re.kr

(Received: Mar. 16, 2018, Revised: Mar. 27, 2018, Accepted: Mar. 28, 2018)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

복귀되는 문제를 해결할 수 있다[8]. 후처리 외에도, 다양한 물질들로 코팅된 CNT복합체는 다른 기체에 대한 향상된 감도와 선택성을 보여 준다. 이러한 특성은 금속의 촉매 활동이나 금속 산화물과 CNT사이의 p-n접합부 형성에서 비롯된다. 특히, 금 (Au), 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd)과 같은 금속은 특정 가스를 감지하는 데 광범위하게 사용된다[9,10]. 특히, Pt는 “spillover” 효과를 통해 화학적으로 민감해 짐으로써 수소 가스에 대한 반응 특성을 현저히 향상시킬 수 있는 안정적이고 효과적인 촉매라는 것은 잘 알려진 사실이다. 이는 반응성과 선택성을 향상시키고 빠른 응답 및 회복 시간을 제공하는 데 효과적으로 사용될 수 있다[11]. 비록 이전의 연구들이 Pt-CNT하이브리드 복합 재료를 기반으로 하는 고성능 수소센서를 보여 주었지만, CNT방직사를 활용한 섬유형 수소 가스 감지에 대한 연구는 미비하다. 매우 잘 정렬된 CNT, 즉 스핀 가능한 CNT의 사용은 흡착/흡수 과정 동안에 캐리어 운송과 CNT의 넓은 표면적 제공에 크게 도움이 되었다. 또한 개별 CNT간의 고밀도 및 넓은 접촉 영역은 개별적인 CNT반응을 극대화하고 Pt-CNT복합체에 대한 안정적 특성을 제공하는 데 도움이 된다. 센서의 구조에서 균일하게 분포된 CNT를 센서에 활용하는 것은 반복 가능하고 신뢰할 수 있는 센서 성능 확보를 위해 매우 중요한 단계이다. 따라서 균일하게 정렬 및 분포된 CNT사용은 센서의 응답을 결정하는데 있어 중요한 요소이다. 본 연구에서는 Pt-CNT센서와 CNT센서 간의 비교를 통해 Pt층의 영향을 실험하였다. 실험 결과는 Pt-CNT센서가 CNT센서보다 빠른 반응 시간을 보이고 상온에서 수소가스에 우수한 민감 특성을 보여 준다. 또한 공기 중 수소의 1~15%에 대한 노출 후 발생할 수 있는 감지 메커니즘과 회복 문제의 특성 평가를 추가로 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1 탄소나노튜브 성장

5 nm두께의 철 (Fe) 박막을 전자 빔(e-beam)을 사용하여 330 μm 두께의 p타입 실리콘 웨이퍼에 증착하였다. 이 증착 두께는 e-beam 챔버 내부에 고정되어 있는 센서에 의해 모니터링 되었다. 촉매 증착 및 CNT성장은 대기압에서 수직 실린더 형태의 챔버에서 수행되었다. He(5 slm), C₂H₂ (100 sccm.) 및 H₂ (100 sccm)의 유량은 전자식 질량 흐름 컨트롤러(MFC)에 의해 제어되었다. He으로 챔버를 10분간 펌핑 한 후, 챔버는 15분(상승율 50°C/min)내에 780°C까지 가열되었으며, 그 후 C₂H₂와 H₂ 가스를 주입하여 탄소나노튜브를 성장 시켰다. 이후, C₂H₂과 H₂가스를 차단하고, 샘플의 냉각 공정을 진행하였다. Fig. 1과 같이 CNT 어레이를 성장시킨 후 CNT 필름 혹은 방직사 형태로 제작한다. CNT필름/방직사의 제작 공정은 매우 효율적이며, 쉽게 센서를 제작할 수 있는 장점이 있다.

2.2 측정시스템

제작된 센서의 감지 측정은 가스 챔버 장치에서 수행되었다. 가스챔버는 가스 입출구가 있고, air와 H₂는 각각 분위기 가스와 시험 가스로 사용되었다. 분리된 가스라인에서 두 가스는 혼합되어 가스 유입 라인을 통해 챔버 안으로 공급된다. MFC는 Air와 H₂의 흐름 속도와 농도를 조절하는데 사용된다. 센서의 전기 저항 변화는 시간과 농도에 따른 변화로 Keithley 2400으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수소가스 감지 특성

가스 감지 특성을 평가하기 위해 센서를 상온에서 측정하였다. 분위기 가스와 시험 가스는 100 sccm으로 설정되었으며, H₂ 농도는 (1~15 %) MFC를 통해 제어 되었다. 센서의 가스 반응은 다음 공식에 의해 계산된다.

$$\text{Response (\%)} = [(R - R_0)/R_0] \times 100 \quad (1)$$

R과 R₀은 각각 H₂-air 혼합가스와 air 가스에 노출될 때 CNT의 저항이다.

Fig. 2는 상온에서 Pt가 증착된 CNT와 그렇지 않은 센서의 응답 특성을 보여 준다. 두 센서의 전기 저항은 H₂가스가 유입됨에 따라 증가하고, H₂가스 농도가 높을수록 센서의 전기 저항이 증가한다. 그러나 Pt-CNT센서는 CNT센서에 비해 훨씬 높은 반응 특성을 나타낸다. Pt가 없는 CNT센서는 큰 활성화 에너지와 H₂가스의 낮은 흡착으로 인해 상온에서 매우 낮은 반응을 보인다. 상온에서Pt-CNT의 높은 H₂가스 반응은 Pt의 표면에

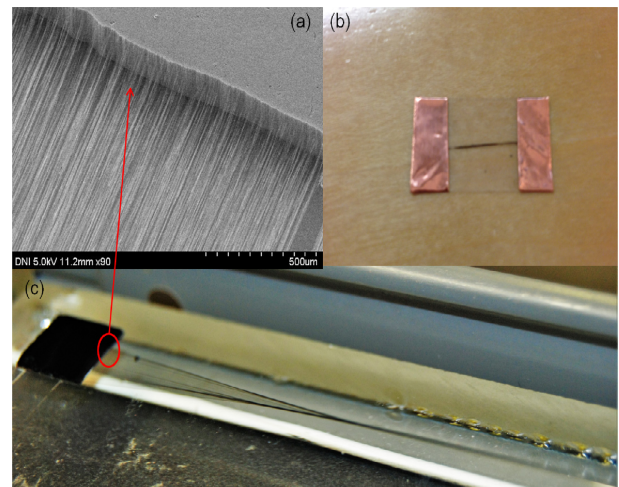


Fig. 1. SEM image and pictures of (a) a spin-capable CNT forest, (b) a fabricated sensor and (c) a CNT yarn pulled from the CNT forest.)

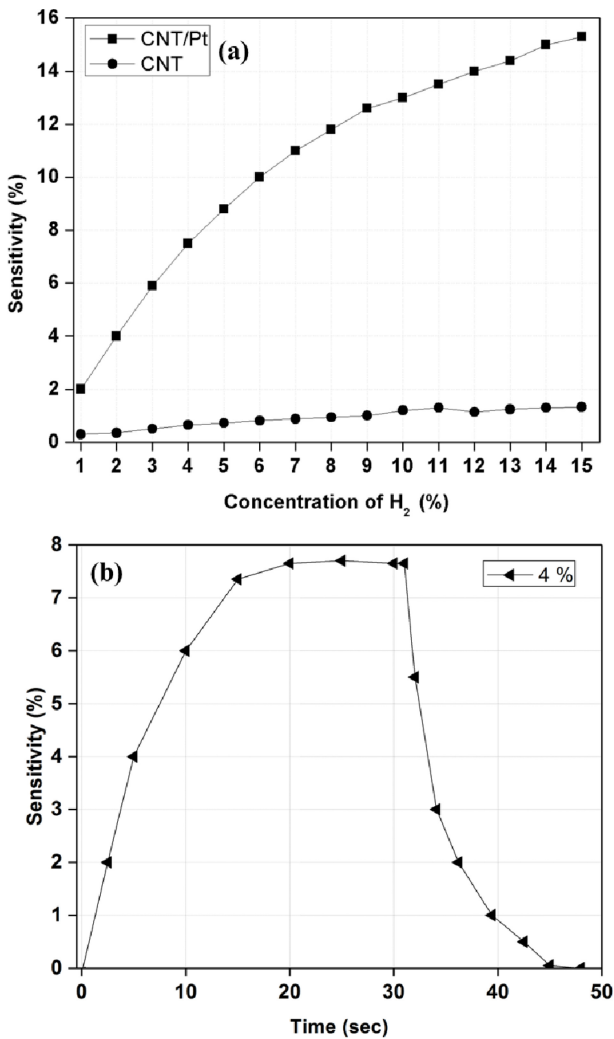


Fig. 2. Sensitivities of (a) sensors and (b) CNTs/Pt sensor as a function of time with respect to different concentration of H₂ gas.

발생하는 화학적인 “spillover” 효과를 통해 가스 분자들과 반응하게 된다[11,12]. 수소가스의 H⁺ 원자가 Pt-layer로 용해되고, 결국 Pt-layer에서 CNT로 전하이동을 야기한다. P-타입의 특성을 가지고 있는 CNT에 환원가스인 수소분자와 반응하게 되면, 가스에서 CNT로 전자가 이동하여 재결합이 이루어진다. 결과적으로 CNT의 다수 캐리어인 정공의 농도가 줄어들어, 저항이 증가하게 된다.

한편, 응답 시간은 일반적으로 가스에 노출될 때 최대값의 90%에 도달하는 시간으로 정의된다. Fig. 2(b)와 같이 H₂가 주입되었을 때 약 20초의 빠른 응답 시간이 측정되었으며, H₂가 제거된 후 처음 저항값으로 복귀한다. 이러한 응답 시간은 이전에 보고된 금속 산화물 기반 가스 센서보다 빠른 것으로 나타난다. 특히, 가스 주입 차단 후 처음 저항값으로 돌아가는 복귀도 특성은 CNT기반 센서들의 주요 문제로, 초기 저항 값이 손실되고 가스 흐름이 차단 후, 오랜 시간이 지나도 초기 저항값으로 복귀하지 않는 경우가 있다[13]. 자외선 처리나 온도를 높

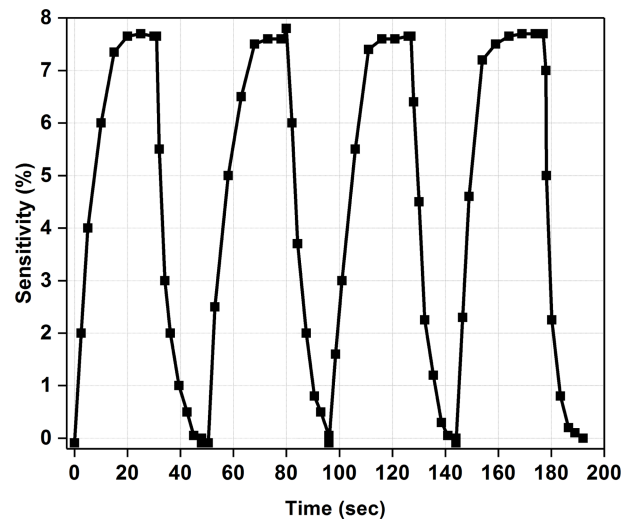


Fig. 3. Response of the Pt-CNT sensor under repeated tests (4 % H₂ in air)

여 처음 저항값으로 복귀하기 위해 후 처리를 하지만, 본 센서의 경우 가스 주입 차단 후 센서의 저항이 추가적인 처리 없이 초기 값으로 완전히 복귀되는 것이 관찰되었다. 이 결과는 CNT의 Pt층과 가스 분자 사이의 상호 작용과 관련이 있을 가능성이 있다. 가스 센서의 처음 저항값으로의 복귀는 주로 세 단계로 이루어져 있다.

즉, 감지 물질의 표면으로부터의 대상 가스의 탈착, 공기 중의 산소로 재 흡착과 산소의 표면의 분리 과정이다[14]. 이러한 단계는 감지 소재의 표면 형태에 의해 크게 영향을 받을 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, H₂에 노출되었을 때, Pt층은 초기에 표면에 있는 H₂분자를 흡수하고, ‘spillover’으로 알려진 과정을 통해, H₂O분자들은 Pt층의 외부 표면에서 H⁺ 원자들로 분리된다. 센서 구성물질에서 Pt층이 없다면, CNT와 H₂분자 사이의 활성화 에너지가 크기 때문에 더 많은 에너지가 필요하고 CNT에서 분리하는 데 더 긴 시간과 에너지가 필요하다. 일부 연구에서 자외선을 센서에 조사하거나, 진공 분위기를 이용하여, 활성화 에너지를 낮춤으로써 CNT센서의 회복 반응을 가속화 시킨다[11,12,15]. Pt는 H⁺ 원자들을 분리하기 위한 잘 알려진 전기 촉매이며, CNT와 비교하여 H₂의 활성화 에너지가 낮아 상온에서 H₂분자의 탈착을 촉진한다. 따라서 본 센서의 빠른 응답과 복귀 시간은 전도성이 높은 CNT방적사와 Pt의 우수한 촉매 효과 때문인 것으로 보인다.

이전의 연구에서 CNT와 복합체를 구성하여 가스센서로 사용할 때, CNT는 전도성 매개체 역할을 하여 감지 물질의 전기 전도도가 증가하는 특성을 갖는다고 보고하였다.

CNT는 센서의 전자 수집기 (collector)와 전도성 채널 (channel)로서 역할을 하며, Pt는 H⁺ 원자에 대한 용해도를 높여 원활한 전자 이동과 높은 응답 특성을 갖게 한다. 뿐만 아니라, 일반적인 대기압 조건에서 H₂농도가 4%를 초과하는 경우 폭발 가능

성이 있기 때문에 본 센서의 광범위한 가스 감지 범위(1-15%)는 상업적으로 즉각 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

3.2 수소가스 신뢰성 특성 평가

반복적인 가스감지 실험에서도 동일한 센서 특성을 유지하는 것은 센서의 신뢰도 확보 측면에서 매우 중요하다. 특히 CNT와 같은 나노 물질을 이용하는 센서의 경우, 반복적이고 동일한 실험 환경에서 나노 물질 형태의 변경으로 출력값이 변하는 특성을 나타내기 때문에 반복 실험을 통한 센서의 특성 검증은 필요한 성능을 평가하는 데 중요한 요인이 된다[16]. 앞서 언급한 것처럼, 많은 CNT기반 센서들은 가스의 유입을 차단 후 초기 저항에 대한 불완전한 회복 특성을 보이는 경우가 있다. 이런 불안정성은 센서 내 CNT 밀도가 낮아 센서 구조의 영구적인 변화나 CNT의 재분배와 관련이 있을 수 있다. 상용으로 사용 가능한 센서의 성능은 반복 가능하고 신뢰할 수 있어야 한다. Pt-CNT센서의 반복성과 신뢰성을 확인 하기 위해 4%의 수소 농도에서 반복 실험을 수행하였다. Fig. 3에서 나타낸 것처럼 경미한 이력(hysteresis) 현상이 있지만 반복 가능하고 안정적인 특성을 확인 하였다. 센서의 이러한 안정적인 반복 특성은 균일하고 단단하게 연결된 CNT 방적사와 Pt층 사이의 강력한 상호 작용 때문으로 보인다.

3.3 수소가스 유연성 특성 평가

또한 근래의 웨어러블 센서 적용을 위한 유연성 (flexibility)이 센서의 감지물질로 매우 중요한 특성으로 평가되고 있다. 기존의 금속 박막 형태의 경우 유연성 실험 후 출력값이 변하거나 영구 변형이 일어나 웨어러블 센서에 적용하기 어려운 특성을 보였다. CNT의 경우도 종종 센서의 유연성 확인을 위한 벤딩 실험 중, CNT의 정렬, 표면적, 분포 및 밀도 등이 변하여

CNT 센서의 성능에 영향을 미치는 것이 보고 되고 있다. Fig. 4는 CNT 방적사의 벤딩 실험 (곡률반경:7mmR) 후에 센서의 특성 변화를 나타낸다. 실험 결과 벤딩 실험을 반복 수행한 후에도 안정적인 출력값을 갖는 것으로 확인되었다. 일반적으로 CNT 센서는 수십만의 개별적CNT로 구성되며, 이 센서에 포함된 CNT들은 반데르발스힘에 의해 유지된다. CNT센서의 표면 형태는 감지 과정에서 전하 운반에 영향을 미칠 수 있는데, 이것이 벤딩 실험 중 변하게 되어 CNT 센서의 특성 변화를 야기한다. 하지만 CNT 방적사의 구조적 안정성과 Pt층과의 단단한 결합으로 표면적, 분포 및 밀도의 변화없이 안정적인 CNT 센서의 특성을 유지할 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 Pt층이 증착된 CNT 기반의 수소 감지 센서를 연구하였다. 전자 빔을 이용한 CNT 방적사 표면에 Pt층을 증착하였고, 이후 유연한 기관으로 옮겨 수소 가스에 대한 반응성을 테스트 하였다. CNT 기반의 수소가스는 일반적으로 상온에서 동작하지 않지만, Pt층의 역할로 상온에서 동작가능한 센서를 제작하였다. 특히 전도성 매개체로 CNT를 사용함으로써 Pt만 사용 하였을 때 보다 더 높은 출력 특성을 확인하였다. 이는 CNT가 단순 전극이 아니라 전자의 수집기 역할을 하기 때문이다. 특히 본 논문에서는 센서의 구조 및 촉매 메커니즘을 CNT 센서에 대한 Pt-CNT센서의 향상된 응답 특성을 설명하는 것이 제안되었다. 특히, 잘 정렬되고 안정적인 CNT방적사는 수소 가스의 감지 과정에서 전하를 전송하는데 효과적일 것으로 보인다. 이 Pt-CNT센서는 수소 기반 시설의 누출을 모니터링하고 응답, 반복성 및 신뢰도, 유연성을 지닌 매우 유용한 가스 센서로 평가 된다.

REFERENCES

- [1] W. J. Buttner, M. B. Post, R. Burgess, and C. Rivkin, "An overview of hydrogen safety sensors and requirements", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 36, pp. 2462-2470, 2011.
- [2] T. Hubert, L. Boon-Brett, G. Black, and U. Banach, "Hydrogen sensor-review", *Sens. Actuator. B-chem*, Vol. 157, pp. 329-352, 2011.
- [3] X. Li, Z. Gu, J. Cho, H. Sun and P. Kurup, "Tin-copper mixed metal oxide nanowires: synthesis and sensor response to chemical vapors", *Sens. Actuator. B-chem*, Vol. 158, pp. 199-207, 2011.
- [4] J. J. Hassan, M. A. Mahdi, C. W. Chin, H. Abu-Hassan, and Z. Hassan, "Room-temperature hydrogen gas sensor with ZnO nanorod arrays grown on quartz substrate", *Physical E*, Vol. 46, pp. 254-258, 2012.
- [5] C. Lu, Z. Chen, and V. Singh, "Highly-hydrogen-sensitive

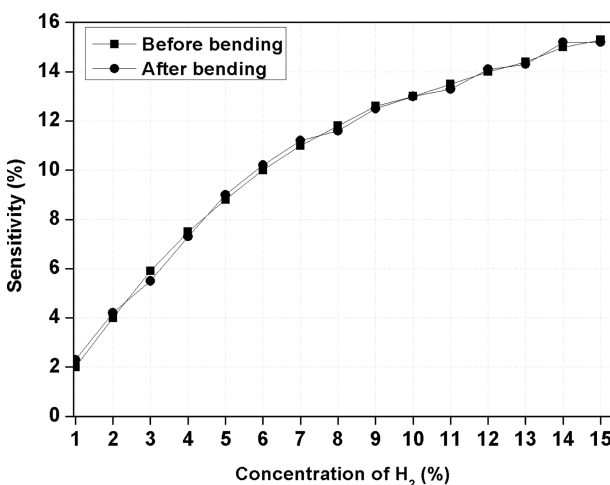


Fig. 4. Sensitivities of the CNTs/Pt sensors before and after performing bending tests.

- SnO₂ nanoscale-particles films with platinum electrodes”, *Sens. Actuator. B-chem*, Vol. 146, pp. 145-153, 2010.
- [6] M. Hu, D. L. Jia, Q. L. Liu, M. D. Li, and P. Sun, “Effects of rapid thermal annealing on the room-temperature NO₂-sensing properties of WO₃ thin films under LED radiation”, *Chin. Phys. B*, Vol. 22 pp. 068204, 2013.
- [7] L. Valentini, L. Armentano, J. M. Cantalini, L. Lozzi, and S. Santucci, “Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, pp. 961-963, 2003.
- [8] T. Zhang, S. Mubeen, N. V. Myung, and M. A. Deshusses, “Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors”, *Nanotechnology*, Vol. 19, pp. 332001, 2008.
- [9] D. Zilli, P. R. Bonelli, and A. L. Cukieman, “Room temperature hydrogen gas sensor nanocomposite based on Pd-decorated multi-walled carbon nanotubes thin films”, *Sens. Actuator. B-chem*, Vol. 157, pp. 169-176, 2011.
- [10] S. Mubeen, T. Zhang, B. Yoo, M. A. Deshusses, N. Y. Myung “Palladium nanoparticles decorated single-walled carbon nanotube hydrogen sensor”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 2007, pp. 6321-6327, 2007.
- [11] S. Santangelo, G. Faggio, G. Messina, E. Fazio, F. Neri, and G. Neri, “On the Hydrogen Sensing Mechanism of Pt/TiO₂/CNTs Based Devices”, *Sens. Actuator. B-chem*, Vol. 178, pp. 473-484, 2013.
- [12] D. Jung, M. Han, and G. S. Lee, “Fast-response room temperature hydrogen gas sensors using Pt-coated spin-capable carbon nanotubes”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 7, pp. 3050-3057, 2015.
- [13] E. H. Espinosa, R. Ionescu, B. Chambon, Bedis, C. Sotter, E. Bittencourt, C. A. Felten, J.-J. Pireaux, X. Correig, E. Llobet, “Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing”, *Sens. Actuator. B-chem*, Vol. 207, pp. 137-142, 2007.
- [14] A. Kaniyoor, and S. Ramaprabhu, “Hybrid carbon nanostructured ensembles as chemiresistive hydrogen sensors”, *Carbon*, Vol. 49, pp. 227-236, 2011.
- [15] I. Fasaki, M. Suche, G. Mousdis, G. Kiriakidis, and M. Kompitsas, “The effect of Au and Pt nanoclusters on the structural and hydrogen sensing properties of SnO₂ thin films”, *Thin solid films*, Vol. 518, pp. 1109-1113, 2009.